

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-255566

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl.

C08L 45/00

C08L 59/00

(21)Application number : 04-235911

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 03.09.1992

(72)Inventor : EPPLE ULRICH DR  
BREKNER MICHAEL-JOACHIM  
CHERDRON HARALD

(30)Priority

Priority number : 91 4129170  
92 4209063Priority date : 03.09.1991  
20.03.1992

Priority country : DE

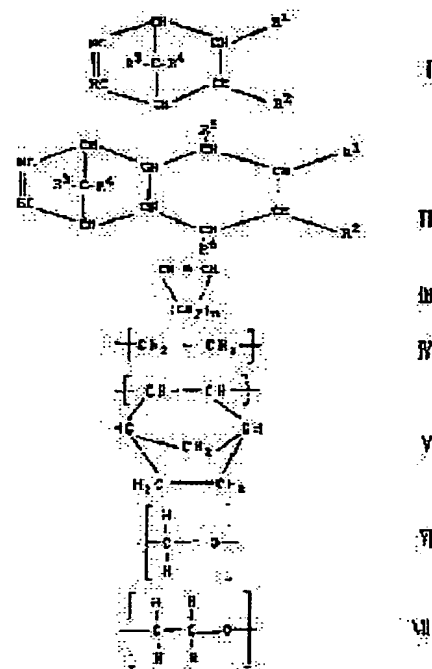
DE

## (54) POLYMER BLEND OF CYCLOOLEFIN POLYMER AND POLYACETAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymer blend with improved flowability, good mechanical properties, and reduced water absorption by blending a cycloolefin polymer with polyacetal by a known standard method.

CONSTITUTION: A blend is obtained which comprises (A) 1-99 wt.% of at least one cycloolefin polymer [e.g. a copolymer which is derived from monomers of formula I, formula II, formula III, (where R1-R8 separately represent H or 1-8C alkyl), or other formulas and contains structural units of formula IV and formula V)] and (B) 99-1 wt.% of at least one kind of polyacetal, (e.g. one containing oxymethylene structural units of formula VI and formula VII and oxymethylene structural units), and in which the relative quantities of A and B is 100 wt.%. The polymer blend of the cycloolefin polymer with the polyacetal having improved flowability, good mechanical properties, and reduced water absorption is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.04.2002

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255566

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 45/00	L K B	7921-4 J		
59/00	L M P	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数15(全 23 頁)

(21)出願番号 特願平4-235911

(22)出願日 平成4年(1992)9月3日

(31)優先権主張番号 P 4 1 2 9 1 7 0 : 0

(32)優先日 1991年9月3日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(31)優先権主張番号 P 4 2 0 9 0 6 3 : 6

(32)優先日 1992年3月20日

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(71)出願人 590000433

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア  
ム・マイン(番地無し)

(72)発明者 ウルリッヒ・エッブル

ドイツ連邦共和国デー-6236 エシュボル  
ン、アルター・ヘクスター・ヴェーク 8

(72)発明者 ミヒャエル・ヨアヒム・ブレクナー

ドイツ連邦共和国デー-6000 フランクフ  
ルト・アム・マイン、ガイゼンハイマー・  
シュトラッセ 90

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

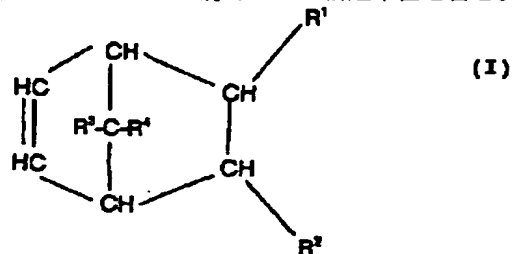
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シクロオレフィンポリマーおよびポリアセタールのポリマーブレンド

(57)【要約】

【目的】 向上した流動性、改良された機械的特性および低下した吸水性を備えた、シクロオレフィンポリマーおよびポリアセタールのポリマーブレンドを提供する。

【構成】 シクロオレフィンポリマーまたはシクロオレフィンコポリマーおよびポリアセタールから、これらを一緒に混練または押出しすることによりポリマーブレンドを調製する。シクロオレフィンポリマーは、好ましくは式Iのモノマーから誘導される構造単位を含む。

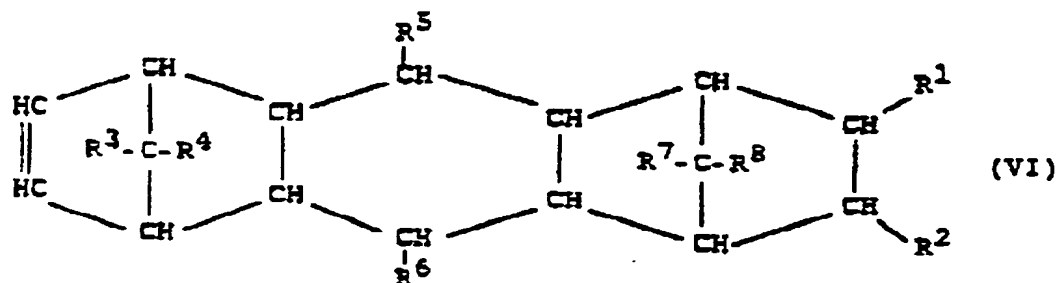
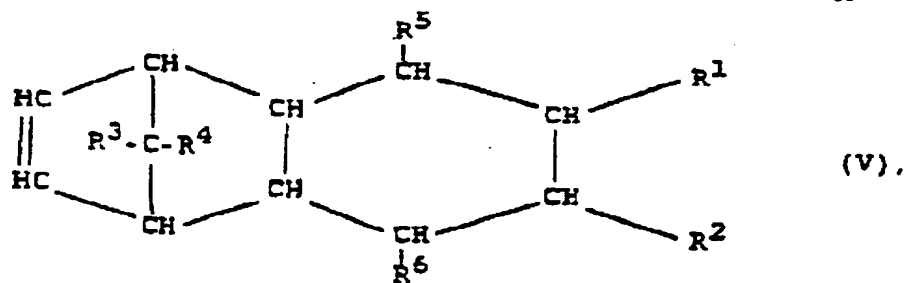
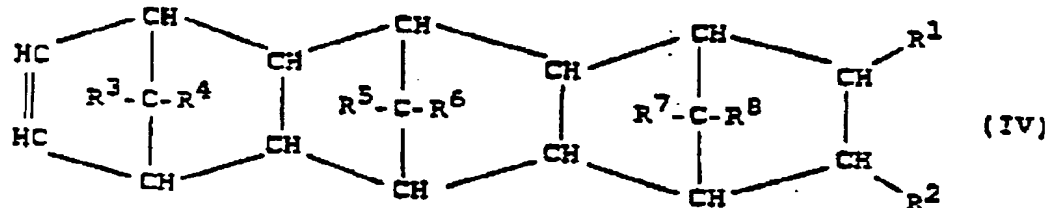
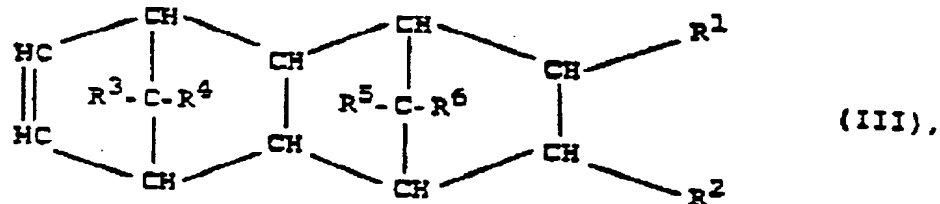
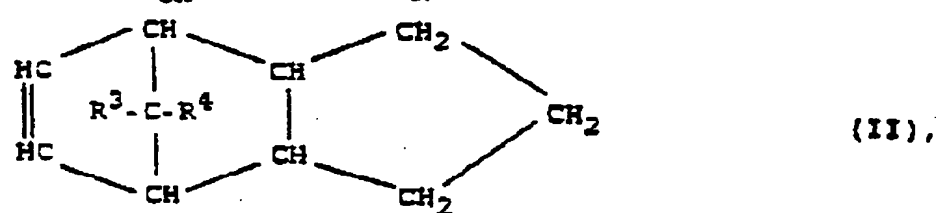
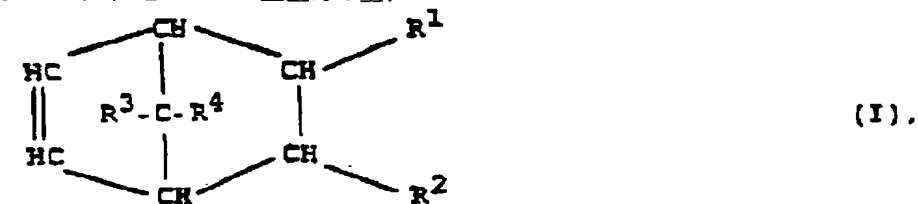


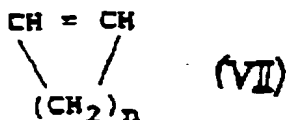
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の成分(A)および(B)を含むポリマーブレンドにおいて、  
 (A)が少なくとも1種のシクロオレフィンポリマーであり、  
 (B)が少なくとも1種のポリアセタールであり、  
 ブレンド全体に対して(A)を1-99重量%の量、

(B)を99-1重量%の量で含有し、(A)および(B)の相対量が合わせて100重量%となるブレンド。

【請求項2】 シクロオレフィンポリマー(A)が式I-VIIの少なくとも1種のモノマーから誘導される構造単位を含む、請求項1に記載のポリマーブレンド：

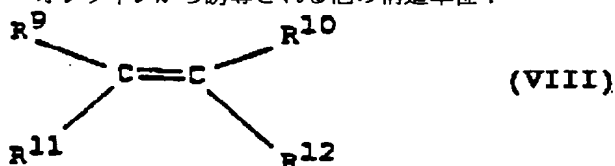




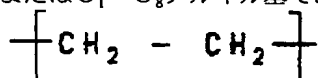
(これらの式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は等しいか、または異なり、水素原子または  $C_1$  -  $C_8$  アルキル基であり、同じ基が種々の式において異なる意味を表すことが可能であり、 $n$  は 2 - 10 の整数である)。

【請求項 3】 シクロオレフィンポリマー (A) が (a)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびそれらの誘導体、(b) スチレン類、(c) 不飽和結合および加水分解性基を含む有機シリコン成分、ならびに (d) 不飽和エポキシ成分よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとグラフトすることにより改質されている、請求項 2 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 4】 シクロオレフィンポリマー (A) が式 I - V I I の少なくとも 1 種のモノマーから誘導される構造単位のほかに式 V I I I の少なくとも 1 種の非環式 1-オレフィンから誘導される他の構造単位：

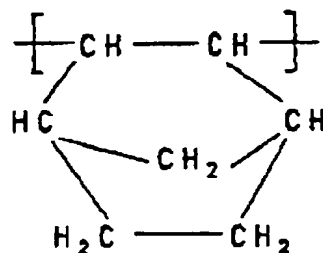


(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  および  $R^{12}$  は等しいか、または異なり、水素原子または  $C_1$  -  $C_8$  アルキル基である) を



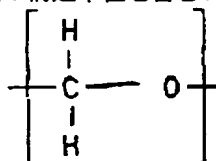
F 1

および

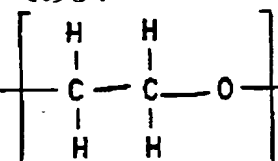


F 2

ポリアセタール (B) が次式の構造単位を含むコポリマー 40 である：



および



F 3

F 4

請求項 1 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 12】 さらに、(a)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびそれらの誘導体、(b) スチレン類、(c)

含む、請求項 2 または 3 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 5】 シクロオレフィンポリマー (A) が式 I または I I I の多環式オレフィンおよび式 V I I I の少なくとも 1 種の非環式オレフィンのコポリマーである、

05 請求項 4 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 6】 シクロオレフィンポリマー (A) がノルボルネンおよびエチレンのコポリマーである、請求項 5 に記載のポリマーブレンド。

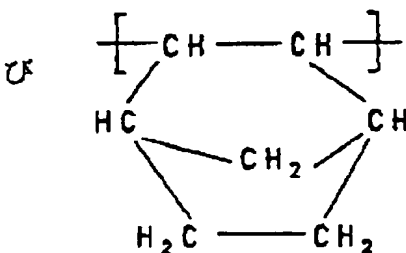
【請求項 7】 ポリアセタール (B) が 80 - 100 重量 10 量の量のオキシメチレン構造単位  $[-\text{CH}_2-\text{O}-]$  を含む、請求項 1 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 8】 ポリアセタール (B) がオキシメチレン構造単位のほかに a) 環員子 3、4 または 5 個を含む環 15 状エーテル、b) 環員子 5 - 11 個を含む、トリオキサンまたはテトロキサン以外の環状アセタール、および c) 線状ポリアセタールよりなる群から選ばれるコモノマーから誘導される構造単位を含む、請求項 7 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 9】 オキシメチレン構造単位の量が 99.5 20 - 95 重量%であり、前記コモノマーから誘導される構造単位の量が 0.5 - 5 重量%であり、ただし各種の量が合わせて 100 重量%となる、請求項 8 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 10】 ポリアセタール (B) がオキシメチレン 25 構造単位およびオキシエチレン構造単位からなる、請求項 9 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 11】 シクロオレフィンポリマー (A) が次式の構造単位を含むコポリマーであり：

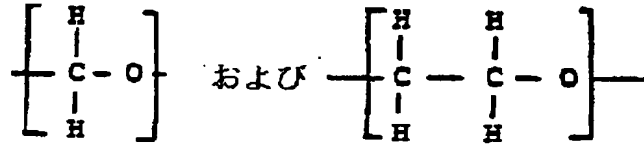


F 2

不飽和結合および加水分解性基を含む有機シリコン成分、ならびに (d) 不飽和エポキシ成分よりなる群から 50 選ばれる少なくとも 1 種のモノマーとグラフトすること

により改質されたシクロオレフィンポリマー (A) を含む、請求項 1 または 11 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 13】 さらに、無水マレイン酸とグラフトすることにより改質されたシクロオレフィンコポリマー (A) を含む、請求項 11 に記載のポリマーブレンド。



請求項 1 に記載のポリマーブレンド。

【請求項 15】 複合材料のマトリックス材料として、または造形品の製造に使用される、請求項 1 に記載のポリマーブレンド。

【発明の詳細な説明】

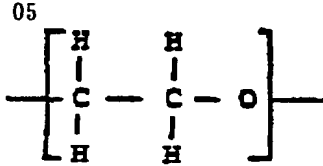
【0001】 本発明は、シクロオレフィンポリマーおよびポリアセタールのポリマーブレンドに関するものである。

【0002】 シクロオレフィンポリマーは卓越した特性プロフィールを備えた 1 群のポリマーであり、特に加水分解安定性、低い吸水性、耐候性、高い加熱たわみ温度および透明度を特色とする。

【0003】 ポリアセタールも多目的材料として、特にエンジニアリング部門で長年用いられている。それらの良好な機械的特性、たとえば高い剛性、硬度および強度、ならびに狭い許容限度内で成形品および造形品を製造しうること、ならびに多くの化学物質に対する良好な抵抗性のため、それらはしばしば金属代替品として好適である。良好な電気的特性および誘電特性のほか、それらは好ましいスリップ性および耐摩耗性を示す。多くの有機溶剤に対するポリアセタールの抵抗性が良好であるため、それらは溶剤と接触した際にわずかな膨潤およびそれらの機械的特性のわずかな低下を示すにすぎない。実際に自動車用ガソリン（メタノールを含有するものを含む）、鉱油および加熱用油に対する抵抗性は特に重要であり、これはシクロオレフィンポリマーによっては保証されないものである。

【0004】 両ポリマー群、シクロオレフィンポリマーおよびポリアセタール共に熱可塑性樹脂として加工される。シクロオレフィンポリマーの場合、高温に長期間暴

【請求項 14】 シクロオレフィンポリマー (A) が無水マレイン酸とグラフトすることにより改質されたシクロオレフィンコポリマー (A) であり、ポリアセタール (B) が次式の構造単位を含むコポリマーである：



露されると分解生成物および酸化生成物が生成する。従って、押出しおよび射出成形に際して暴露される期間を短縮すること、すなわち流動性の改良によって排出量を高めることが有利であろう。さらにポリアセタールのある種の用途、たとえば複合材料のマトリックス材料としての用途については、それらの機械的特性、たとえば弾性率または剪断弾性率を改良する必要がある。これに関してはポリアセタールの吸水性が問題である。高い周囲温度においては寸法安定性が保証されないからである。

従って、吸水性を低下させることが有利であろう。

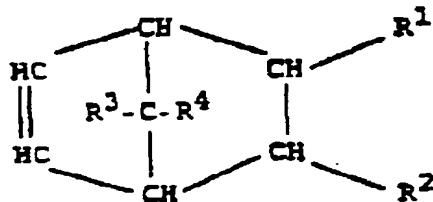
【0005】 現在では、たとえば上記の重要なポリマー特性を他のポリマーとのブレンドによって変化させうることが知られている。しかし個々の成分の特性からポリマーブレンドの特性を確実に予測することの実現性はまだ遠い将来のことである。

【0006】 従って本発明の目的は、向上した流動性、改良された機械的特性および低下した吸水性を備えた、シクロオレフィンポリマーおよびポリアセタールのポリマーブレンドを提供することである。

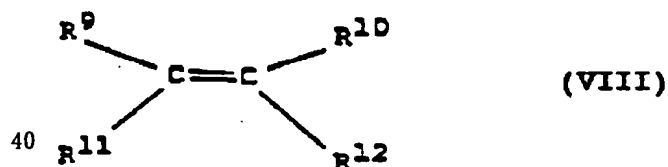
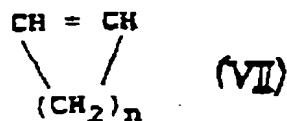
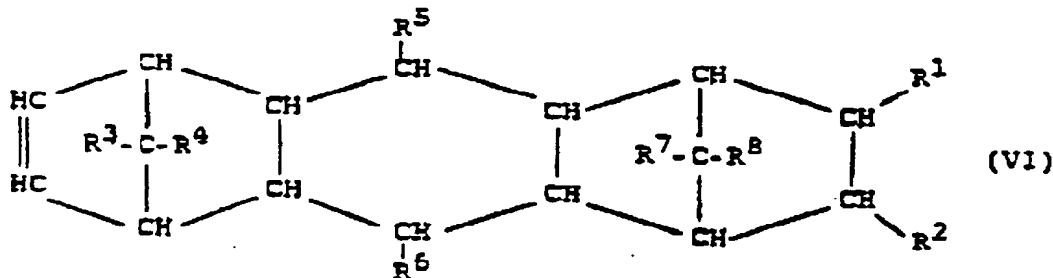
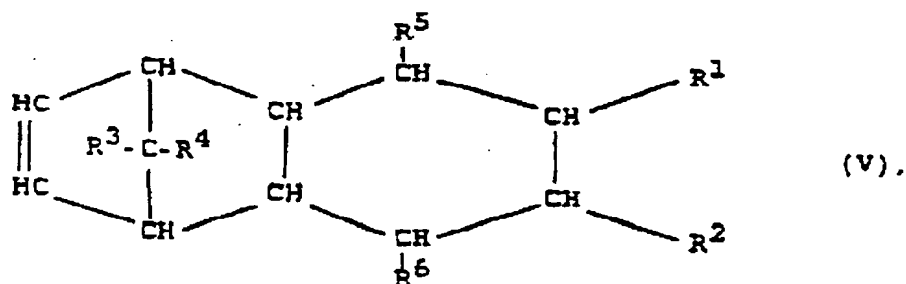
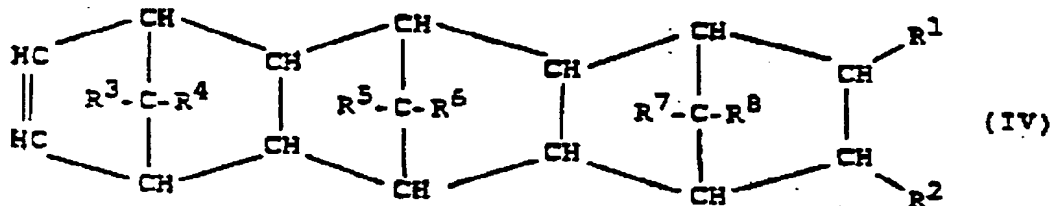
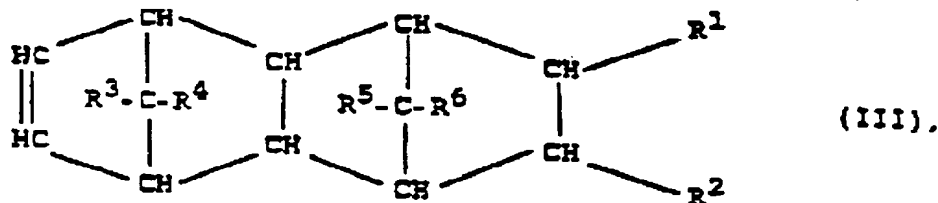
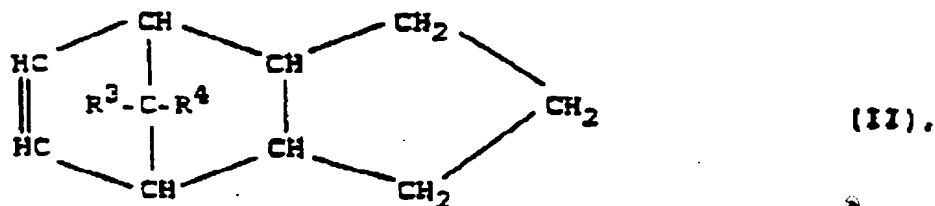
【0007】 本発明は、少なくとも 2 種の成分 (A) および (B) を含むポリマーブレンドにおいて、(A) が少なくとも 1 種のシクロオレフィンポリマーであり、

(B) が少なくとも 1 種のポリアセタールであり、ブレンド全体に対して (A) を 1-99 重量%の量、(B) を 99-1 重量%の量で含有し、(A) および (B) の相対量が合わせて 100 重量%となるブレンドに関するものである。

【0008】 本発明によるブレンドに適したシクロオレフィンポリマー (A) は、式 I-VII の少なくとも 1 種のモノマーから誘導される構造単位を含む：



(I).



これらの式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は等しいか、または異なり、水素原子または $C_1$  -  $C_8$ アルキル基であり、同じ基が種々の式において異なる意味を表すことが可能であり、 $n$ は2 - 10の整数である。

【0009】シクロオレフィンポリマー (A) は、式I - VIIの少なくとも1種のモノマーから誘導される構造単位のほかに、式VIIIの少なくとも1種の非環式1-オレフィンから誘導される他の構造単位を含む：

式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は等しいか、または異なり、水素原子または $C_1$  -  $C_8$ アルキル基である。

45 【0010】好ましいモノマーはエチレンまたはプロピレンである。式IまたはIIIの多環式オレフィン、および式VIIIの非環式オレフィンのコポリマーが特に用いられる。特に好ましいシクロオレフィンはノルボルネンまたはテトラシクロドデセンであり、これらはC

50  $1 - C_8$ アルキルにより置換されていてもよく、エチレン

ノルボルネンコポリマーが特に重要である。式V I Iの単環式オレフィンのうち、置換されていてもよいシクロペンテンが好ましい。多環式オレフィン、単環式オレフィンおよび開鎖オレフィンとは、その種類のオレフィン1種または2種以上の混合物をも意味すると解すべきである。これは、シクロオレフィンのホモポリマーおよびコポリマー、たとえば1元、2元および多元ポリマーを使用しうることを意味する。

【0011】シクロオレフィンを種々の触媒により重合させうることは知られている。重合法は触媒に応じて開環により（米国特許第3 557 072号、第4 178 424号明細書）、または2重結合の開環により（欧州特許出願公開第156464号、第283164号、第291208号、第291970号明細書、DE-A-3922546）行われる。

【0012】2重結合の開環により行われるシクロオレフィンの重合は、より最近の触媒系を用いて（DE-A-39 22 546、欧州特許出願公開第02 03799号明細書）、および通常のツィーグラ触媒系を用いて（DD-A-222317、DD-A-239409）触媒しうる。

【0013】式I-V I Iのモノマーから誘導される構造単位を含むシクロオレフィンホモポリマーおよびコポリマーは、好ましくはメタロセン—その中心原子はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよびタンタルよりなる群から選ばれ、それは互いに架橋した2個の単核リガンドまたは多核リガンドと共にサンドイッチ構造を形成する—およびアルミノキサンからなる均一に溶解する触媒により製造される。架橋メタロセンは既知の反応法に従って製造される（参照：J. Organomet. Chem. 288 (1985) 63-67および欧州特許出願公開第320762号明細書）。助触媒として機能するアルミノキサンは種々の方法により得られる（参照：パシンキーヴィッツ（S. Pasynkiewicz）, Polyhedron 9 (1990) 429および欧州特許出願公開第302424号明細書）。これらのシクロオレフィンの構造および重合についてはDE-A-3 922 546、ならびに先の優先権をもつ未公告の欧州特許出願公開第4036 264号、第41 06 107号および第41 07 682号明細書に詳述されている。これらはその化学的不均一性およびそれらの多分散性において異なるシクロオレフィンコポリマーである。

【0014】20 cm<sup>3</sup>/g以上の粘度数（デカリン中135℃で濃度0.1 g/100 mlにおいて測定）、および100-200℃のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）をもつシクロオレフィンポリマーを用いることが好ましい。

【0015】ポリマーブレンドは、たとえばタングステン、モリブデン、ロジウムまたはレニウムを含有する触媒の存在下で、開環を伴う重合により製造されたシクロ

オレフィンポリマーを含んでもよい。この方法により得られるシクロオレフィンポリマーは2重結合を含み、これは水素化により除くことができる（米国特許第3557 072号および第4 178 424号明細書）。

【0016】本発明によるポリマーブレンドに用いられるシクロオレフィンポリマーは、下記よりなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーとグラフトすることにより改質されていてもよい：（a） $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびそれらの誘導体、（b）スチレン類、（c）不飽和結合、好ましくはオレフィン性結合、および加水分解性基を含む有機シリコン成分、ならびに（d）不飽和エポキシ成分。得られた改質シクロオレフィンポリマーは未改質シクロオレフィンポリマーの場合と同様な優れた特性を備え、それ自体で、または未改質シクロオレフィンポリマーと共に、本発明のアロイに用いることができる。より詳細には、改質シクロオレフィンポリマーは金属および合成ポリマーに対する良好な接着性を備えている。他のポリマーとの良好な相溶性は特筆すべきである。溶液または熔融物状態で実施される反応により、シクロオレフィンポリマーとポリアセタールのグラフトコポリマーを製造することもでき、これは相溶剤として作用する。

【0017】本発明によるポリマーブレンドに適したポリアセタール（B）は、80-100重量%、好ましくは90-100重量%の量のオキシメチレン単位 $[-CH_2-O-]$ を含むことが好ましい。この種のポリアセタール（B）は、たとえば欧州特許出願公開第0 156 285号明細書に記載されている。好ましいポリアセタール（B）は、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマー、たとえばトリオキサンまたはテトロキシサンの線状、非分枝鎖ホモポリマーまたはコポリマーであり、コポリマーは2元および多元ポリマーを意味するものと解される。

【0018】適切なコモノマーは、a) 環員子3、4または5個、好ましくは3個を含む環状エーテル、b) 環員子5-11個、好ましくは5、6、7または8個を含む、トリオキサンまたはテトロキシサン以外の環状アセタール、およびc) 線状ポリアセタール—それぞれの場合0.1-20重量%、好ましくは0.5-10重量%の量—である。特に好ましいコポリマーは、オキシメチレン構造単位99.5-95重量%、および上記コモノマーのうち1種から誘導される構造単位0.5-5重量%を含有する。

【0019】ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーのホモポリマーおよびコポリマーは、それらの末端アミノ基が重合後に安定な基に変換されたポリマーであると解される。

【0020】ポリアセタール（B）はイオン重合により製造される。ポリオキシメチレンのホモポリマーは、ホルムアルデヒドのアニオン懸濁重合により製造しうる。



次いで不安定なヘミアセタール末端基を安定化するために、約140℃で無水酢酸によるエステル化を実施する。コポリマーを製造するためには、約60%濃度のホルマリン水溶液から硫酸の存在下でまずトリオキサンを製造する。次いで蒸留により慎重に精製したモノマー状トリオキサンを塊状で数重量%のエチレンオキシドまたは1, 3-ジオキセパン（ブタンジオールホルマール）の存在下に約70℃でカチオン重合させることができる。得られたコポリマーの不安定なヘミアセタール末端基は、最終的には安定なアルコール性末端基に変換される。多数の特許明細書および刊行物の本質的処理工程の概説および評価は、Process Economic Program（ハッデランド（G. E. Haddeland）, レポートNo. 69, アセタール樹脂、スタンフォード・リサーチ・インスティテュート、カリフォルニア州メンロー・パーク, 1971）に示されている。

【0021】ポリアセタール（B）の固有粘度は一般に0.3-2.0 dl/g、好ましくは0.5-1.5 dl/gであり（2重量%ジフェニルアミンにより安定化されたブチロラクトン中、140℃で、0.5 g/100 mlの濃度において測定）、およびDIN 53735-Bに従って測定した溶融体積指数（MVI）は一般に0.02-70 cm<sup>3</sup>/10分である（190℃で2.16 kgの荷重下に測定）。結晶質融点（Tm）は一般に140-180℃、好ましくは150-170℃である。

【0022】本発明によるブレンドに用いられるポリアセタールも、カップリング剤としてのジイソシアネートおよび対応する官能性マスキング剤からなる適切な官能性配合物とグラフトさせることにより改質することができる。“官能性マスキング剤”という語は、ジイソシアネートと付加反応しうる官能基、たとえばヒドロキシル、カルボキシまたはアミノ基を連鎖当たり1個または2個含むモノマーまたはポリマー化合物であると解される。適切な官能性マスキング剤は、たとえば単官能性および2官能性ポリアルキレンオキシド、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリジエンおよびポリシロキサンである。グラフトにより改質されたポリアセタールは欧州特許出願公開第0 397 493号明細書に記載されている。

【0023】これらのブロックまたはグラフトコポリマーは、エンジニアリング樹脂としてそれ自体で、または相溶剤として他のポリマーと共に用いることができる。

【0024】本発明によるブレンドは、ブレンド全体に対して好ましくは5-95重量%、特に好ましくは10-90重量%のシクロオレフィンポリマー（A）、および逆に95-5重量%、または90-10重量%のポリアセタール（B）からなり、成分AおよびBの相対量が合わせて100重量%となる。本発明によるブレンド

は、1種または2種以上のシクロオレフィンポリマー、および1種または2種以上のポリアセタール、ならびに改質シクロオレフィンポリマー、改質ポリアセタール、ならびに/あるいはこれらのブロックおよび/またはグラフトコポリマーを含有しうる。

【0025】未改質のシクロオレフィンポリマーおよびポリアセタールのほかに改質シクロオレフィンポリマーを含有するブレンドは、たとえばより微細な分散体、すなわちより小さな粒度を示す。シクロオレフィンポリマーの全含量を変更したブレンドにおいては、極めて微細な分散が起こる。これらのブレンドは予想外に良好な機械的特性をも示す。

【0026】本発明によるブレンドは、熱可塑性樹脂に関して既知の標準法により、たとえば混練、押出したまたは射出成形により調製および加工される。

【0027】本発明によるブレンドは、添加剤、たとえば熱安定剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、防炎剤、可塑剤、スリップ剤および滑剤、色素、染料、蛍光増白剤、加工助剤、ならびに無機および有機充填材、特に強化材、たとえばガラス繊維、カーボン繊維、または高弾性繊維をも含有しうる。

【0028】これらのブレンドは複合材料のマトリックス材料として有利に使用しうる。さらにそれらは射出成形または押出し法により、たとえばシート、繊維、フィルムおよびチューブの形の造形品を製造するのに適している。

【0029】下記のポリマーが標準法により製造された：

シクロオレフィンコポリマーA1 [COC A1]

30 A) ジフェニルメチレン-（9-フルオレニル）-シクロペンタジエニル-ジルコニウムジクロリド（メタロセンL）

以下の作業操作はすべて不活性ガス雰囲気中で無水溶剤を用いて実施された（シュレンク法）。

35 【0030】ヘキサン中のn-ブチルリチウムの2.5 M溶液12.3 cm<sup>3</sup>（30.7 mmol）を、テトラヒドロフラン60 cm<sup>3</sup>中のフルオレン5.1 g（30.7 mmol）の溶液に室温で徐々に添加した。40分後にオレンジ色の溶液に7.07 g（30.7 mmol）のジフェニルフルベンを添加し、混合物を一夜攪拌した。この暗赤色の溶液に60 cm<sup>3</sup>の水を添加すると、溶液は黄色になり、この溶液をジエチルエーテルと共に振盪することにより抽出した。エーテル相をMgSO<sub>4</sub>で乾燥させ、濃縮し、残渣を-35℃に放置して結晶化させた。5.1 g（42重量%）の1, 1-シクロペンタジエニル-（9-フルオレニル）-ジフェニルメタンがベージュ色の粉末として得られた。

45 【0031】この化合物2.0 g（5.0 mmol）を20 cm<sup>3</sup>のテトラヒドロフランに溶解し、ヘキサン中のブチルリチウムの1.6 M溶液6.4 cm<sup>3</sup>（10 m

mol) を0℃で添加した。混合物を室温で15分間攪拌したのち、溶剤を減圧下に除去し、赤色残渣をオイルポンプによる真空下に乾燥させ、ヘキサンで数回洗浄した。赤色粉末をオイルポンプによる真空下に乾燥させたのち、これを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  20ml中の $\text{ZrCl}_4$

1. 16g (5.00mmol) の懸濁液に-78℃で添加した。混合物を徐々に昇温させたのち、これを室温でさらに2時間攪拌した。ピンク色の懸濁液をG3フリットにより濾過した。ピンク色の残渣を20cm<sup>3</sup>の $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で洗浄し、オイルポンプによる真空下に乾燥させ、120cm<sup>3</sup>のトルエンで抽出した。溶剤を減圧下に除去し、残渣をオイルポンプによる真空下に乾燥させたのち、0.55gのジルコニウム錯体をピンク色の結晶質粉末の形で得た。

【0032】反応混合物の橙赤色濾液を濃縮し、残渣を-35℃に放置して結晶化させた。さらに0.45gの錯体が $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ から結晶化した。

【0033】収量1.0g (36重量%)。適正な元素分析値。質量分析は $M^+=556$ を示した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6.90-8.25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6.40 (m, 2, Ph-H), 6.37 (t, 2, Cp-H), 5.80 (t, 2, Cp-H)。

【0034】B) COC A1 (エチレン/ノルボルネンコポリマー) の製造

攪拌機付きの清浄な乾燥した75dm<sup>3</sup>の重合反応器を窒素で、次いでエチレンでフラッシュし、次いでノルボルネン(Nb)の85重量%濃度トルエン溶液30lを導入した。次いで反応器を攪拌しながら70℃の温度となし、圧力が3.5バールとなるまでエチレンを導入した。

【0035】次いでメチルアルミノキサンのトルエン溶液(凝固点降下測定により1300g/molの分子量をもつメチルアルミノキサン10.1重量%) 580cm<sup>3</sup>を反応器に計量装入し、混合物を70℃で15分間攪拌し、その際エチレン圧をトッピングにより3.5バールに維持した。これと平行して500mgのメタロセンLをメチルアルミノキサンのトルエン溶液(濃度および性質については上記を参照) 500cm<sup>3</sup>に溶解し、15分間放置することにより予備活性化した。次いでこの錯体溶液(触媒溶液)を反応器に計量装入した。分子量を制御するために水素を用いることができる。次いで70℃で140分間、攪拌下に(750回/分)重合を実施し、その際反応器内の圧力をエチレンのトッピングにより3.5バールに維持した。次いで、200cm<sup>3</sup>のイソプロパノール(停止剤として)が導入された攪拌容器中へ、反応器内容物を速やかに排出させた。混合物をアセトン中で沈殿させ、10分間攪拌し、懸濁したポリマー固体を濾別した。

【0036】次いで3N塩酸2部およびエタノール1部

の混合物を濾別されたポリマーに添加し、混合物を2時間攪拌し、再度ポリマーを濾別し、中性になるまで水洗し、80℃で0.2バールにおいて15時間乾燥させた。4500gの量の生成物を得た。

05 【0037】シクロオレフィンコポリマーA2 [COC A2] およびA3 [COC A3]

A) rac-ジメチルシリル-ビス-(1-インデンル)-ジルコニウムジクロリド(メタロセンA)

以下の作業操作はすべて不活性ガス雰囲気下で無水溶剤を用いて実施された(シュレンク法)。

【0038】ヘキサン中のn-ブチルリチウムの2.5M溶液80cm<sup>3</sup> (0.20mol) を、ジエチルエーテル200cm<sup>3</sup>中のインデン(工業用、91%) - 酸化アルミニウム上で濾過したもの - 30g (0.23mol) の溶液に、氷冷しながら添加した。混合物を室温でさらに15分間攪拌し、オレンジ色の溶液をカニ

15 ニューレによりジエチルエーテル30cm<sup>3</sup>中のジメチルジクロロシラン(純度99%) 13.0g (0.10mol) の溶液に2時間かけて導入した。オレンジ色の懸濁液を一夜攪拌し、100-150cm<sup>3</sup>の水と共に振盪することにより3回抽出した。黄色の有機相を硫酸ナトリウムで2回乾燥させ、回転蒸発器により蒸発させた。残留するオレンジ色の油をオイルポンプによる真空下で40℃に4-5時間保持し、過剰のインデンを除去

20 し、白色沈殿を得た。40cm<sup>3</sup>のメタノールの添加、および-35℃での結晶化により、合計20.4g (71重量%) の化合物 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2$ が白色ないしベージュ色の粉末として単離された。融点79-81℃(2種のジアステレオマー)。

30 【0039】ヘキサン中のブチルリチウムの2.5M溶液15.5cm<sup>3</sup> (38.7mmol) を、テトラヒドロフラン40cm<sup>3</sup>中の $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2$  5.6g (19.4mmol) の溶液に、室温で徐々に添加した。添加終了の1時間後に、この濃赤色の溶液

35 を、テトラヒドロフラン60cm<sup>3</sup>中の $\text{ZrCl}_4 \cdot 2$ -テトラヒドロフラン7.3g (19.4mmol) の懸濁液に4-6時間かけて滴加した。混合物を2時間攪拌したのち、オレンジ色の沈殿をガラスフリット上で吸引濾過し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ から再結晶した。1.0g (11重量%) のrac- $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$

40 がオレンジ色結晶の形で得られ、これは200℃を越えると徐々に分解した。適正な元素分析値。質量分析は $M^+=448$ を示した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトル( $\text{CDCl}_3$ ): 7.04-7.60 (m, 8, 芳香族H), 6.90 (dd, 2,  $\beta$ -Ind H), 6.08 (d, 2,  $\alpha$ -Ind H), 1.12 (s, 6, SiCH<sub>3</sub>)。

【0040】B) COC A2およびCOC A3 (エチレン/ノルボルネンコポリマー) の製造

50 COC A2およびCOC A3はCOC A1と同様

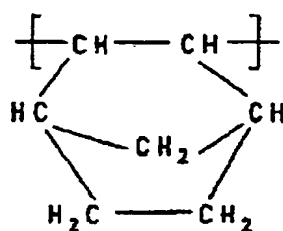
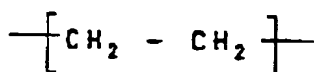
にして製造され、表1にまとめたように条件が若干変更された。

【0041】

【表1】

シクロ オレフィン コポリマー	85重量％ 濃度 ノルボルネン [l]	温度 [°C]	H <sub>2</sub> 計量 [l/h]	圧力 [bar]	メタロセン 種類 量 [mg]	媒 溶液 [ml]	重合 時間 [分]	生成物 の量 [g]
A2	31	70	0.5	12	A 520	750	180	4400
A3	32	70	1.0	25	A 470	500	220	4600

メタロセンA：rac-ジメチルシリルルービスー（1-インデニル）-ジルコニウムジクロリド  
式F1およびF2の構造単位：



F1

F2

を含む3種のシクロオレフィンコポリマーの物理的パラメーターを表2に示す。

【0042】

【表2】

シクロ オレフィン コポリ マー	取込み率		VN	<Mw> ・ 10 <sup>-5</sup> [g/mol]	<Mn> ・ 10 <sup>-4</sup> [g/mol]	<Mw> ..... <Mn>	Tg Ø [°C]
	エチ レン [mol %]	ノルボ ルネン [mol %]					
A1	49	51	166	2.25	10.2	2.2	178
A2	55	45	91	0.92	4.5	2.0	143
A3	59	41	83	0.82	3.5	2.3	114

\*

VN:

&lt;Mw&gt;, &lt;Mn&gt;:

<sup>13</sup>C-NMRスペクトル分析により測定

DIN 53728に従って測定した粘度数

ゲル透過クロマトグラフィー: 150-C ALCミリ  
ポア・ウォーターズ・クロマトグラフカラムセット: 4 ショデックスカラムAT-80 M  
/S

溶剤: o-ジクロロベンゼン、135℃

流量: 0.5ml/分、濃度0.1g/dl

RI検出器、検量: ポリエチレン (901PE)

φ加熱および冷却速度: 20°/分

シクロオレフィンコポリマーA1、A2およびA3の他の特性は実施例中に見ることができる。

【0043】シクロオレフィングラフトコポリマーA3-P1\* [COC A3-P1] およびA3-P2+ [COC A3-P2+] およびA3-P3 [COC A3-P3]

1. 無水マレイン酸とグラフトしたCOC A3 (A3-P1\* およびA3-P2+) の製造

20g (108.1g/l) のCOC A3を、不活性ガス供給源 (高真空を発生させるためのオイルポンプ、および通気のためのアルゴン供給源からなる) に接続した清浄な乾燥した500mlの二口フラスコ内で、150mlのトルエン (チオフェン不含、無水) に溶解した。コポリマーが完全に溶解した時点で、8g (43

8.6mmol/l) の無水マレイン酸 (MA、純度99%) を添加して溶解したのち、2g (27.1mmol/l) のジラウロイルペルオキシド (35mlのトルエン (チオフェン不含、無水) に溶解したもの) を添加した。フラスコ内容物を-196℃で完全に脱泡した (凍結/脱泡サイクル4回)。次いでアルゴンを付与し、80℃の制御された温度に予熱された油浴に反応液を導入した。

【0044】5 1/2時間後に2lのアセトン中で沈殿させることにより、COC A3上へのMAの遊離基グラフトを終止させた。ポリマーの仕上げ処理、すなわち精製のために、これをアセトン中で4回再沈殿させ、130℃で乾燥させたのち (72時間/オイルポンプ真空)、16.3gのMA-グラフトしたシクロオレフィ

ンポリマーA3 (A3-P1\*)を得た。

【0045】A3-P2+は同様に、2.8g (38.0mmol/l) のジラウロイルペルオキシドを用いて製造された。収量15.9g。

【0046】FT-IR [cm<sup>-1</sup>] : 1865ss / 1790ss (C=O, 酸無水物)

VN [cm<sup>3</sup>/g] : DIN 53728による

A3-P1\* : 85.7 ; A3-P2+ : 84.2

2. 無水マレイン酸とグラフトしたCOC A3 (A3-P3) の製造

清浄な乾燥した2lの二口フラスコにアルゴンを充填した。700mlのトルエン(無水)に溶解した70g (90.0g/l) のCOC A3を、アルゴン向流で導入した。次いで19.0g (250.3mmol/l) の無水マレイン酸(MA、純度99%)を不活性ガスに対して向流で添加して溶解したのち、6.68g (21.8mmol/l) のジラウロイルペルオキシド(70mlのトルエン(無水)に溶解したもの)を同様

にアルゴンに対して向流で添加した。80℃の制御された温度に予熱された油浴に反応液を導入し、精密ガラス攪拌機で激しく攪拌した。5 1/2時間後に5lのアセトン中で沈殿させることにより、COC A3上へのMAの遊離基グラフトを終止させた。ポリマーの仕上げ処理、すなわち精製のために、これをアセトン中で4回再沈殿させ、130℃で乾燥させたのち(72時間/オイルポンプ真空)、66mgのMA-グラフトしたシクロオレフィンコポリマーA3 (A3-P3)を得た。

10 【0047】FT-IR [cm<sup>-1</sup>] : 1865ss / 1790ss (C=O, 酸無水物)

VN [cm<sup>3</sup>/g] : DIN 53728による

A3-P3 : 86.7

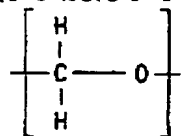
15 グラフトコポリマーのMAの絶対含量は電位差滴定により測定された。

【0048】

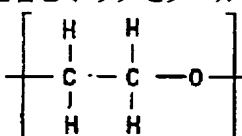
【表3】

試料	MA含量 [重量%]	MAの平均数/ ポリマー鎖A3
A3-P1*	1.07	4
A3-P2+	1.95	7
A3-P3	0.64	2

式F3およびF4の構造単位を含むポリアセタールB :



F3



F4

オキシメチレン構造単位の含量は98重量%であり、オキシエチレン構造単位の含量は2重量%である。

【0049】このポリアセタールBは市販されている。たとえばホスタフォーム(Hostaform) C2521 (登録商標)としてヘキスト社(フランクフルト・アム・マイン)により市販される。

【0050】上記ポリマーをまず乾燥させ(130℃、24時間、真空)、次いで保護ガス下に計量ニードル[ハーケ(カールスルーエ)、レオコード・システム(Rheocord System) 40/レオミックス(Rheomix) 600]または計量押出し機[ハーケ(カールスルーエ)、レオコード・システム90/レオミックス100]により、混練または押出した。得られた粉碎または顆粒化されたブレンドを乾燥させ

30 (130℃、24時間、真空)、次いでプレスし[真空プレス:ポリスタット(Polystat) 200S, シュバーペンタン(ベルリン)]、シート(120×1mm)を得た。230℃(A1およびA2とのブレンド)または190℃(A3とグラフトコポリマーA3-P1\*およびA3-P2+のブレンド、またはA3-P3とのブレンド)に予熱されたプレスに粉碎または顆粒化されたブレンドを導入し、真空を付与してブレンドを10分間かけて熔融した。これらの材料を合わせて上記温度で150バールの圧力下にプレスし、この圧力を5分間維持し、次いでシートを10分間かけて室温にまで冷却した。得られた熔融プレスシートをそれらの物理的特性に関して調べた。

【0051】このために下記の装置を用いた:

示差走査熱量計(DSC-7):パーキン・エルマー(ユーパーリンゲン)より入手、たとえばガラス段階、融点および融解熱の測定用。

【0052】ねじり振子装置:ブラベンダー(デュイスバーク)より入手、剪断弾性率、給湿(damping)および線膨張率の装置用。

50 【0053】引張り応力-伸び試験機(型:インストロ

ン4302) : インストロン (オッフェンバッハ) より入手。

【0054】メルトインデックス試験機MPS-D : ゲットフェルト (ブーヘン) より入手、DIN 53735-MVI-Bに従った流動性測定用 (プランジャー荷重/温度可変; バレル: 内径9.55 (±0.01) mm、長さ少なくとも115mm、排出ノズル2.095 (±0.005) mm、融解時間5または10分)。

【0055】水分はASTM D-4019-81に従

って測定された。

【0056】実施例1 : シクロオレフィンコポリマー (A1) およびポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練した。次表はこれらのブレンドにつき測定された熱的性質を示す。

【0057】

【表4】

COC A1 [重量%]	POM B [重量%]	冷却		第2加熱		
		Tm	ΔHm	Tm	ΔHm	Tg
		POM B [°C]	[J/g]	POM B [°C]	[J/g]	COC [°C]
100	0	--	--	--	--	178
70	30	141	43.8	168	37.7	179
50	50	140	88.7	168	75.9	*
30	70	141	125.5	167	114.7	*
0	100	142	168.4	168	171.2	-

加熱および冷却速度 : 20° / 分

\* 測定不可能 (装置の感度が低すぎる)

実施例2 : シクロオレフィンコポリマー (A1) およびポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練

し、次いで混合物を粉碎した。十分に乾燥させたのち、  
30 粉碎物を用いて流動性を測定した。

【0058】

【表5】

COC A1 [重量%]	POM B [重量%]	MVI 21.6 kg/230°C [cm <sup>3</sup> /10分] 融解時間 5分
100	0	23.5
70	30	110.6
50	50	305.7
30	70	391.1
0	100	74.4

実施例 3 : シクロオレフィンコポリマー (A2) および  
ポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の  
重量比でアルゴン雰囲気下に二軸スクリュウ押出機によ  
って一緒に押出し、押出し物を顆粒化した。十分に乾燥

20 させたのち、顆粒を用いて流動性を測定した。  
【0059】  
【表 6】

COC A2 [重量%]	POM B [重量%]	MVI 21.6 kg/220°C [cm <sup>3</sup> /10分] 融解時間 5分
100	0	14.2
70	30	198.9
50	50	445.4
30	70	測定不可能 (> 450)
0	100	62.0

実施例 4 : シクロオレフィンコポリマー (A2) および  
ポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の  
重量比でアルゴン雰囲気下に二軸スクリュウ押出機によ  
って一緒に押出し、押出し物を顆粒化した。次いで十分  
に乾燥させたのち、顆粒をプレスしてプレードシートを

45 得た。次表はこれらのブレンドにつき引張り応力/伸び  
試験において測定した機械的データを示す。  
【0060】  
【表 7】

COC A2 [重量%]	POM B [重量%]	弾性率 [GPa]	降伏応力 [MPa]
100	0	3.2	62
70	30	3.0	59
50	50	2.8	58
30	70	2.9	58
0	100	2.8	58

実施例 5 : シクロオレフィンコポリマー (A3) および  
ポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の  
重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練  
した。次表はこれらのブレンドにつき測定された熱的性

質を示す。

【0061】

20 【表 8】

COC A3 [重量%]	POM B [重量%]	冷却		第 2 加熱		
		Tm [°C]	ΔHm [J/g]	Tm [°C]	ΔHm [J/g]	Tg [°C]
100	0	--	--	--	--	114
70	30	142	x	168	x	114
50	50	141	x	167	x	*
30	70	142	x	168	x	*
0	100	142	168.4	168	171.2	-

加熱および冷却速度 : 20° / 分

x 識別不可能 (融点、ガラス段階)

\* 測定不可能 (装置の感度が低すぎる)

実施例 6 : シクロオレフィンコポリマー (A3) および  
ポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の  
重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練

した。粉碎物を十分に乾燥させ、23℃および相対湿度  
85%において少なくとも240時間貯蔵したのち、吸  
水性を測定した。

【0062】

45 【表 9】



COC A3 [重量%]	POM B [重量%]	水分 [重量%]
100	0	0.01
70	30	0.10
50	50	0.16
30	70	0.29
0	100	0.41

実施例 7 : シクロオレフィンコポリマー (A 3) および  
ポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の  
重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練  
した。粉碎物を十分に乾燥させ、プレスしてプレスドシ

ートを得た。次表は、ねじり振子試験に際してのこれら  
のブレンドの機械的データを示す。

20 【0 0 6 3】

【表 1 0】

COC A3 [ 重量 % ]	POM B [ 重量 % ]	剪断弾性率 G' ( ねじり 振子 ) [ N/mm <sup>2</sup> ×mm ]											
		温度 [ °C ]											
		-141	-61	-31	20	40	56	70	85	101	111	120	140
100	0	1541	1083	1050	983	950	914	870	821	715	505	--	--
70	30	1626	1077	996	890	834	781	733	682	592	415	--	--
50	50	2105	1264	1085	912	833	747	671	609	526	379	114	29
30	70	2736	1550	1248	1007	889	753	638	549	446	330	151	67
0	100	3787	1947	1388	1022	866	695	576	477	378	310	249	148

実施例8：シクロオレフィンコポリマー（A3）および  
ポリアセタール（B）を十分に乾燥させたのち、種々の  
重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練  
した。十分に乾燥させたのち、粉砕物を用いて下記の特

性を測定した。  
【0064】  
【表11】

COC A3 [重量%]	POM B [重量%]	MVI 21.6 kg/190°C [cm <sup>3</sup> /10分] 融解時間 5分
100	0	15.3
70	30	89.4
50	50	159.0
30	70	189.3
0	100	38.2

実施例9：シクロオレフィンコポリマー（A3）、グラフトコポリマー（A3-P1\*およびA3-P2+）、  
ならびにポリアセタール（B）を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーに  
20 によって混練した。次表はこれらのブレンドにつき測定された熱的性質を示す。  
【0065】  
【表12】

COC A3 [重量%]	COC A3-P1*/2+ [重量%]	POM B [重量%]	冷却		第2加熱		
			Tm POM B [°C]	ΔHm [J/g]	Tm POM B [°C]	ΔHm [J/g]	Tg COC [°C]
100	0	0	--	--	--	--	114
70	0	30	142	x	167	x	114
56	14*	30	142	x	167	x	113
18	12+	70	143	x	167	x	V
30	0	70	142	x	167	x	V
0	0	100	142	168.4	168	171.2	--

加熱および冷却速度：20°/分

x 識別不可能（融点、ガラス段階）

\* 測定不可能（装置の感度が低すぎる）

実施例10：シクロオレフィンコポリマー（A3）、グラフトコポリマー（A3-P1\*およびA3-P2+）  
50

（相溶剤）、ならびにポリアセタール（B）を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練した。十分に乾燥させたのち、粉砕物を用いて流動性を測定した。

【0066】

【表 1 3】

COC A3 [重量%]	COC A3-P1*/-P2+ [重量%]	POM B [重量%]	MVI 21.6 kg/190°C [cm <sup>3</sup> /10分] 融解時間 5/10分
100	0	0	15.3 / 15.5
70	0	30	89.4 / 96.7
56	14*	30	64.3 / 71.2
18	12+	70	171.6 / 181.6
30	0	70	189.3 / 188.9
0	0	100	38.2 / 37.2

実施例 11 : シクロオレフィンコポリマー (A3)、グラフトコポリマー (A3-P1\*およびA3-P2+)、ならびにポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練した。十分に乾燥させたのち、粉碎物をプレスしてプレッドシートを得た。次表は、ねじり振子

試験に際して相溶剤 (A3-P1\*およびA3-P2+) を含む/含まないブレンドにつき測定された機械的データを示す。

【0067】

【表 1 4】

COC A3 [重量 %]	COC A3-P1* A3-P2+ [重量 %]	POM B [重量 %]	剪断弾性率 G' (ねじり振子) [N/mm <sup>2</sup> ×mm] 温度 [°C]									
			-141	-61	-31	20	40	56	70	85	101	120 140
100	0	0	1541	1083	1050	983	950	914	870	821	715	505 -- --
70	0	30	1626	1077	996	890	834	781	733	682	592	415 -- --
56	14*	30	1858	1194	1075	942	875	807	753	698	585	398 -- --
18	12+	70	2716	1599	1275	1013	906	776	689	595	475	334 168 70
30	0	70	2736	1550	1248	1007	889	753	638	549	446	330 151 67
0	0	100	3787	1947	1388	1022	866	695	576	477	378	310 249 148

実施例12：シクロオレフィンコポリマー（A3）、グラフトコポリマー（A3-P1\*およびA3-P2+）、ならびにポリアセタール（B）を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練した。十分に乾燥させたのち、粉碎物をプレスしてプレスドシートを得た。次表は、引張り応力

／伸び試験に際して相溶剤（A3-P1\*およびA3-P2+）を含む／含まないブレンドにつき測定された機械的データを示す。

45 【0068】

【表15】

COC A3 [重量%]	COC A3-P1* A3-P2+ [重量%]	POM B [重量%]	弾性率 [GPa]	降伏 応力 [GPa]	破断点 伸び [%]
100	0	0	3.1	60	4.9
70	0	30	2.9	57	5.0
56	14*	30	3.0	57	3.6
18	12+	70	2.8	60	10.2
30	0	70	2.8	56	5.4
0	0	100	2.8	58	35.0

実施例 13 : グラフトコポリマー (A3-P3) および  
ポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の  
重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練  
した。次表はこれらのブレンドにつき測定された熱的性

質を示す。

【0069】

25 【表16】

COC A3-P3 [重量%]	POM B [重量%]	冷却		第2加熱		
		Tm	ΔHm	Tm	ΔHm	Tg
		POM B [°C]	[J/g]	POM B [°C]	POM B [J/g]	COC [°C]
100	0	--	--	--	--	113
70	30	83/114*	x	162	33	112
30	70	143	x	168	x	v
0	100	142	168.4	168	171.2	-

加熱および冷却速度 : 20° / 分

x 識別不可能 (融点、ガラス段階)

v 測定不可能 (装置の感度が低すぎる)

+ 数例の最小値 (2 番目の主要最小値)

実施例 14 : グラフトコポリマー (A3-P3) および  
ポリアセタール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の

重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練  
した。十分に乾燥させたのち、粉碎物を用いて流動性を  
測定した。

【0070】

【表17】

COC A3-P3 [重量%]	PQM B [重量%]	MVI 21.6 kg/190°C [cm <sup>3</sup> /10分] 融解時間 5/10分
100	0	14.6    14.8
70	30	7.8    7.9*
30	70	9.3    7.0
0	100	38.2    37.2

\* 泡様物質

実施例 15 : シクロオレフィンコポリマー (A 3) また  
はグラフトコポリマー (A 3 - P 3) およびポリアセタ  
ール (B) を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でア  
ルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練した。十分

に乾燥させたのち、粉碎物をプレスしてプレードシート  
を得た。次表は、ねじり振子試験に際してこれらのプレ  
ンドにつき測定された機械的データを示す。

【0071】

【表18】

COC A3 [重量%]	COC A3-P3 [重量%]	POM B [重量%]	剪断弾性率 G' (ねじり振子) [N/mm <sup>2</sup> mm]	
			温度 [°C]	
			-141 -61 -31 20 40 56 70 85 101 111 120 140	
100	0	0	1541 1083 1050 983 950 914 870 821 715 505 -- --	
0	100	0	1442 1053 1020 946 906 867 835 798 666 372 -- --	
70	-	30	1626 1077 996 890 834 781 733 682 592 415 -- --	
-	70	30	1834 1216 1119 990 919 851 797 740 619 416 -- --	
-	30	70	2768 1586 1291 1028 899 764 680 586 464 323 162 69	
30	-	70	2736 1550 1248 1007 889 753 638 549 446 330 151 67	
0	0	100	3787 1947 1388 1022 866 695 576 477 378 310 249 148	

実施例16：グラフトコポリマー（A3-P3）およびポリアセタール（B）を十分に乾燥させたのち、種々の重量比でアルゴン雰囲気下に計量ニーダーによって混練した。十分に乾燥させたのち、粉碎物をプレスしてプレスシートを得た。次表はこれらのブレンドにつき引張

り応力／伸び試験に際して測定された機械的データを示す。

[0072]

45 [表19]



COC A3-P3 [重量%]	POM B [重量%]	弾性率 [GPa]	降伏 応力 [MPa]	破断点 伸び [%]
100	0	3.1	61	5.0
70	30	2.9	56	7.9
30	70	2.9	58	17.8
0	100	2.8	58	35.0

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハーラルト・シェルトロン  
ドイツ連邦共和国デー6200 ヴィスバー  
デン, アイヒエンヴェーク 40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**